アルミナ結晶粒界構造の分子軌道法による評価

渡辺豪士・幾原雄一・佐久間健人

東京大学工学部材料学科, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Evaluation of Atomic Grain Boundary Structure in Alumina by Molecular Orbital Method

Tsuyoshi WATANABE, Yuichi IKUHARA and Taketo SAKUMA

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The atomic structure of symmetrical $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ grain boundary in alumina was evaluated by DV- $X\alpha$ molecular orbital method. By using a $(\text{Al}_2\text{O}_{10})^{14-}$ cluster model, surrounded by Mardellung potential, bond overlap population (BOP) and net charge (NC) at the grain boundary were evaluated as a function of the interplanar spacing between two adjacent grains across the grain boundary. BOP and Coulomb's force calculated from NC were maximized by taking the interplanar spacing as approximately 0.13 nm. This result agrees well with the interpretation of atomic grain boundary structure obtained from high resolution electron microscopy (HREM) analysis

[Received February 19, 1998; Accepted June 19, 1998]

Key-words: Alumina, Grain boundary, Atomic structure, Molecular orbital method, DV- $X\alpha$ method

1. 緒 言

アルミナは代表的な構造用セラミックスである。その超塑性や耐クリープ特性は粒界構造と密接に関係している。したがって、アルミナセラミックスを高温部材として設計するためには、その高温強度特性と粒界構造との相関性を明確にすることが極めて重要であると考えられる。粒界の構造やその特性を正確に理解するためには、原子構造に関する情報と電子状態に関する情報が必要となる。前者については、近年の高分解能電子顕微鏡法 (HREM) の普及により、その構造が次第に明らかにされつつある^{1)~3)}。一方、後者については、バンド計算⁴⁾、分子動力学法⁵⁾、分子軌道法^{6),7)}など理論計算を用いた評価が行われている。これら粒界の原子構造と電子状態は互いに関係しているものと予測されるが、その相関性を明らかにした報告は少ない。これは、HREM による原子構造解析と粒界の理論計算が別々に行われてきたことに起因している。そこで、本研究では、アルミナの粒界における電子構造を計算することによって、その安定な原子構造を予測し、それを既に観察されている HREM の観察結果と比較検討した。

計算に用いた粒界は、Chen らによって報告されている対称な $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界である¹⁾。また、計算には、計算速度と精度に優れている DV- $X\alpha$ 分子軌道法⁸⁾を採用した。

2. 計算方法

アルミナにおける対称な $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界は、二つの結晶の $(01\bar{1}2)$ 面同士を接合し、片側の結晶を $[0\bar{1}11]$ 軸の周りに 180° 回転することによって得られる。図 1 に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶を $[2\bar{1}10]$ 方向から観察した投影図を示す。図中、白丸は酸素、黒丸はアルミニウムに対応しており、S 面が $(01\bar{1}2)$ 面に対応する。ここで、酸素で終端する S 面を $(01\bar{1}2)$ 面としたのは、この面が最も表面として形成されやすいという Guo らの計算結果⁹⁾を考慮している。したがって、 $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界は、図 1 の S 面で結晶を切り離し、片側の結晶を 180° 回転して接合した図 2 のような粒界となる。二つの結晶の相対的な位置については次章で詳しく述べる。このように、本研究では、粒界が二つの結晶表面の接合からなるものと仮定しているが、結晶同士の接合は、結晶表面近傍の酸素イオンとアルミニウムイオン間の化学結合により形成されるものとする。

DV- $X\alpha$ 法を結晶のような巨大な原子集団に適用する場合、通常、その構造を代表する比較的少ない原子からなるクラスターモデルを考える。本研究では、図 3 に示すような、粒界近傍の Al 原子とその最近接の O 原子からなる 12 個の原子から構成されているクラスターを計算に用いた。また、アルミナはイオン結合性の高い結晶であるので、クラスター外のイオンによる電場の影響を考慮する必要がある。そのため、クラスターの周囲に 6848 個の点電荷によるマードルンゲポテンシャルを与えて粒界モデルを構築した。これより、Mulliken の population analysis⁸⁾を用いて、共有結合性の指標となる Bond Overlap Population (BOP) 及びイオン結合性の指標となる Net

Fig. 1. Atomic arrangement of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ observed from $[2\bar{1}10]$ direction, in which large white circles and small circles represent O ions and Al ions, respectively. S-plane corresponds to the $(01\bar{1}2)$ plane which is reported to have the lowest surface energy.

Fig. 2. Three dimensional atomic structure of $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ symmetrical grain boundary in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, which is constructed by joining the $(01\bar{1}2)$ plane rotated around the $[0\bar{1}11]$ axis by 180° .

Fig. 3. A cluster model of $(\text{Al}_2\text{O}_{10})^{14-}$ in the $\Sigma 7$ grain boundary.

Charge (NC) を求めた。

3. 計算結果

3.1 粒界における原子の位置関係

先に述べたように、 $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界は、図1のS面で分割した二つの結晶AとBを接合して作製するが、その粒界面における水平方向及び垂直方向の位置関係を決定する必要がある。水平方向の相対位置は、次節に述べるように簡単な幾何学的関係によって決めることができるが、垂直方向は任意に設定できるので、二つの結晶間の相対位置の関数として結合状態を定量的に評価しなければならない。このために、3.3節に述べるように、結晶AのAlと結晶BのO（又は結晶AのOと結晶BのAl）の間のBOPとそれぞれのNCの大きさを相対

Fig. 4. Atomic arrangement in the vicinity of the $\Sigma 7$ grain boundary, which is projected along the normal to the boundary plane. A and B represent the different two crystals across the grain boundary.

位置の関数として評価した。なお、第一近似として、粒界構造の格子緩和は考慮しないが、格子緩和の影響については別に第4章で述べる。

3.2 粒界水平方向の位置関係

粒界に水平な方向における安定な相対位置を設定するに当たって、結晶Aと結晶Bは、粒界を挟んだAl-O結合によって接合しているものと仮定する。図4は粒界を粒界面に垂直方向から見た図であるが、これを参照して以下の手順で粒界面の水平方向の相対位置を決めた。また、ここでは、図4の右方向をx方向、上方向をy方向と呼ぶ。

(1) 結晶AのOと結晶BのAlの距離と結晶AのAlと結晶BのOの距離（図4のd1, d2）を等しくする。これにより、粒界におけるAl-O間の引力が等しくなりバランスのとれた構造がとれる。

(2) 結晶AのOと結晶BのO間の距離を（図4のd3, d4）を等しくするように設定する。これにより、y方向での力の釣り合いがとれる。

(1)の条件によって図4のx方向の相対位置が決定し、(2)の条件によってy方向の相対位置が決定される。以上に求めた結晶間の相対位置は、二つの結晶がとりうる相対位置の中で最も安定に存在するものと考えられる。

3.3 粒界垂直方向の位置関係

粒界に水平な方向（x, y方向）の結晶Aと結晶Bの相対位置関係を仮定した後、これを固定したまま粒界に垂直な方向（z方向）の結晶Aと結晶Bの相対位置を変化させる。ここで、結晶Aの酸素イオンからなる表面と結晶Bの酸素イオンからなる表面の距離をdとおく（以下dを結晶間の距離と呼ぶ）。この場合のdは、結晶Aと結晶Bの表面酸素の中心座標のz成分の差である。計算方法で述べたように、計算に用いたクラスターは、図5に示すような粒界最近傍のAlと最近接のOからなる $(\text{Al}_2\text{O}_{10})^{14-}$ である。クラスターの周囲には、AlとOの代わりに電荷+3.0と-2.0の点電荷を合計6848個おいた。粒界垂直方向の相対位置は、dを約0.01 nm ずつ変化させ、それぞれのdにおけるAl-O間のBOPとAlとOのNCを計算することによって評価した。評価に用いたBOPは、結晶AのAlと結晶BのO間と結晶BのAlと結晶AのO間のBOPの平均値を用いた。また、AlのNCは結晶AのAlと結晶BのAlのNCの平均値を用いた。OのNCは、結晶BのAlと結合している結晶AのOと結晶AのAlと結合している結晶BのOのNCの平均値を用いた。

図5(a)はこのように見積もったdとBOPの関係である。

Fig. 5. Bond overlap population of Al-O bonding and net charge of Al and O at the grain boundary as a function of distance between two adjacent grains.

この結果より、 d が 0.13 nm 付近で BOP が最大になることが分かる。BOP は共有結合性の指標であり、図 5 (a) は粒界の垂直方向の距離が約 0.13 nm で共有結合性が最大となることを示している。

一方、NC から Al-O 間のイオン結合性について評価する。図 5 (b) に Al 及び O の NC と d の関係を示す。Al と O いずれの NC も 0.13 nm 以下で d とともにかなり顕著に増加するが、それ以上の距離では NC の変化はわずかである。図 6 は、NC より計算した Al-O 間の粒界垂直方向に働くクーロン力を d の関数として求めた結果である。これより、Al-O 間に働くクーロン力も、 d が 0.13 nm 付近で最大となることが分かる。

Fig. 6. Al-O Coulomb's force perpendicular to the grain boundary as a function of distance of two adjacent grains.

以上のように、 α - Al_2O_3 の $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界においては、図 4 に示した構造でかつ、二つの結晶間の距離が約 0.13 nm のとき、局所的な共有結合性もイオン結合性も最大になり、最も安定な構造になるものと推定される。

3.4 高分解能電子顕微鏡像との比較

ここでは、計算によって得られた粒界構造を HREM による観察結果と比較する。図 7 (a) に今回の計算結果から得られた α - Al_2O_3 の $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界構造モデルを示す。また、図 8 は、 $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 粒界の HREM 像である¹⁾。この写真の撮影条件を考慮して、図 7 (a) の構造モデルに基づくシミュレーション像を図 8 (b) に示す。図 8 と図 7 (b) の対応は良好であり、図 7 (a) の粒界構造モデルが妥当なものであるといえる。

Fig. 7. (a) A model of the $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ symmetrical grain boundary, which is constructed from the present study and (b) computer simulated HREM image obtained at the sample thickness of 60 nm and defocus of -48 nm.

Fig. 8. HREM image of $\Sigma 7$ grain boundary in Al_2O_3 (F. R. Chen et al.¹⁾).

この結果より、DV-X α 法による分子軌道計算は、実在する粒界構造を理解するうえで有用であることを示している。

4. 考 察

4.1 クラスターサイズの影響

前述したように、本研究では、粒界最近接のAlとその近傍のOからなる $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターを用いて計算を行った。しかし、その計算結果は、クラスターサイズの影響を受ける可能性がある。本節では、より小さい $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターを用いてBOPやNCについて同様の計算を行い、その結果を、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターを用いた場合と比較することにより、クラスターサイズによる影響を検討する。

図9に示すように、 $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターは、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターの周囲のO原子を取り除くことによって構築した。その際、クラスター周囲のイオン電場を等価とするため取り除いたO原子の代わりに-2.0価の点電荷を六つ加えた。図10

Fig. 9. A cluster of $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ in the $\Sigma 7[0111]/180^\circ$ symmetrical grain boundary.

Fig. 10. Bond overlap population of Al-O and Net charge of Al, O calculated with a cluster of $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ as a function of distance between two grains.

に、 $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターを用いて計算した場合のBOP及びNCと結晶間距離 d との関係を示す。図5との比較より次のことが分かった。

(1) $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターは $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターと比較して、NCが大きくBOPが小さい。つまり $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターのイオン結合性が高く評価されている。

(2) ピークの位置などグラフの形状は似ている。

前者は、 $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターにおいてAlの配位数が $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターに比べて小さい3配位であることに関係している。 $(\text{Al}_2\text{O}_4)^{2-}$ クラスターにおいて取り除いたO原子の代わりに置いた点電荷はクラスター中の原子と比較して、「軌道の重なりが全くない」「電荷が常に一定（ここでは-2.0）である」という二点で異なる。このことは、点電荷とクラスター中のAl原子間の結合が完全なイオン結合であることを意味するため、イオン結合性を過大に評価することになる。今回計算に用いた $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターは、実際の Al_2O_3 中の6配位を再現しているため、より現実に近いと考えられる。後者はBOPやNCの相対値はクラスターサイズにあまり依存しないことを示唆している。

4.2 構造の緩和

上述の計算に用いた構造モデルでは、粒界における構造緩和を考慮していない。しかし、現実の粒界においては構造緩和が生じていると考えられる。粒界最近接の酸素の位置関係から推察される反発力より、粒界面に平行方向への構造緩和と比較して、垂直方向への構造緩和はその影響が小さいものと考えられる。ここでは、粒界面に平行な方向の酸素間の反発力を考慮した構造緩和がその計算結果に及ぼす影響について検討する。

図11に、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターについて得られた結晶間距離 d とそれぞれの結晶粒表面の酸素間のBOPの関係を示す。O-O間のBOPは、結晶粒Aの表面の酸素とそれに最近接の結晶粒Bの表面の酸素の間のものを用いた。O-O間のBOPが負であることは、O-O間の結合が反結合であることを意味するので、結晶粒間の距離が小さくなるほど、表面の酸素間の反結合が大きいたことが分かる。

ここで、粒界を挟むO-O間の反発力は、その位置関係が粒界に平行に近いことより、主に粒界に平行方向に働き粒界に垂直方向への影響は小さいと考えられるので、結晶粒表面の酸素を粒界平行方向に遠ざけることで構造の緩和を考える。それぞれの結晶粒表面において、図4に示した y 方向へ酸素を元の位置からそれぞれ y ずつ遠ざけて、粒界の $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}^{14-}$ クラスターと点電荷によるマードルングポテンシャルを構築し、結晶粒同士の結合、反結合に関与するAl-OとO-OのBOP、AlとOのNCを計算した。図12に y とAl-O間、O-O間のBOPの関係、 y とNCの関係を示す。緩和が0.02 nm程度のところで

Fig. 11. Bond overlap population of O-O at grain boundary as a function of distance of two grains.

Fig. 12. Bond overlap population of Al-O, O-O and Net charge of Al, O as a function of relaxation of O near grain boundary.

はO-Oの反結合は弱まっており、また、Al-O間のBOPもほとんど小さくなっていない。また、NCの絶対値はアルミニウム、酸素とも、 $y=0.02$ nm程度の緩和で急増している。以上のことより、酸素を粒界水平方向に0.02 nm程度緩和させることで、構造が安定化することが分かった。しかし、NCの絶対値はAl, Oともに $y=0.05$ nm程度まで増加し続けており、Al-O間のBOPは、 y が0.02 nm程度から0.05 nm程度の間で

激減している。したがって、最大の構造緩和位置を決定するためにはより詳細な計算が必要となる。

5. 結 言

DV-X α 法を用いて α -Al₂O₃の $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 対応粒界の構造評価を行い、高分解能電子顕微鏡観察の結果と比較した結果以下の結論が得られた。

(1) α -Al₂O₃の $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 対応粒界の構造モデルを粒界水平方向の移動及び垂直方向の移動により構築した。その際、粒界水平方向は力のバランスによって、また、粒界垂直方向はDV-X α 法によるBOPとNCの評価から決定した。

(2) DV-X α 法による構造計算の結果、 α -Al₂O₃の $\Sigma 7[0\bar{1}11]/180^\circ$ 対応粒界は、酸素を終端面とする(01 $\bar{1}2$)表面同士が約0.13 nm離れて接合している状態が安定であることが分かった。この結果は、この粒界の高分解能電子顕微鏡法によって観察されている結果と一致する。

(3) 陽イオンが3配位の(Al₂O₄)²⁻モデルクラスターは、陽イオンが6配位の(Al₂O₁₀)¹⁴⁻モデルクラスターと比べてイオン結合性を過大に評価する。

(4) 粒界最近傍における酸素原子同士を粒界水平方向へ遠ざけることによって、より安定な粒界構造が得られる。

謝 辞 本研究を遂行するに当たって、京都大学大学院の足立裕彦教授及び田中 功助教授には有意義なご助言を頂いた。また、本研究は、平成9年度文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(No. 09450256)及び池谷科学技術振興財団助成金によって行われたものである。

文 献

- 1) F. R. Chen, C. C. Chu, J. Y. Wang and L. Chang, *Phil. Mag.*, A72, 529-44 (1995).
- 2) T. Höche, P. R. Kenway, H.-J. Kleebe and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 339-48 (1994).
- 3) Y. Takigawa, Y. Ikuhara and T. Sakuma, *Mater. Sci. Forum*, 243-245, 425-30 (1997).
- 4) M. Kohyama and R. Yamamoto, *Phys. Rev.*, B50, 8502-22 (1994).
- 5) P. Keblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf and H. Gleiter, *Acta Mater.*, 45, 987-98 (1997).
- 6) I. Tanaka, J. Kawai and H. Adachi, *Solid State Commun.*, 93, 533-36 (1995).
- 7) Y. Ikuhara, Y. Sugawara, I. Tanaka and P. Pirouz, *Interface Science*, 5, 5-16 (1997).
- 8) 足立裕彦, “量子材料化学入門”, 三共出版 (1991).
- 9) J. Guo, D. E. Ellis and D. J. Lam, *Phys. Rev.*, B45, 13647-56 (1992).